

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **60-026644**

(43)Date of publication of application : **09.02.1985**

(51)Int.Cl.

C22C 38/40

C22C 30/00

C22C 38/50

(21)Application number : **58-133789**

(71)Applicant : **mitsubishi metal
corp**

(22)Date of filing : **22.07.1983**

(72)Inventor : **yabuki tatsumori
asako takashi**

(54) HEAT RESISTANT FE-NI-CR ALLOY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a heat resistant alloy having superior characteristics at high temp. in a hot combustion atmosphere by adding a proper amount of Hf to a heat resistant Fe-Ni-Cr alloy.

CONSTITUTION: This alloy consists of, by weight, 0.1W0.6% C, 0.1W3% Si, 0.1W 2% Mn, 15W33% Cr, 5W30% Ni, 0.001W0.45% Hf and the balance Fe or further contains 0.1W6% W and/or 0.1W6% Mo, and/or one or more among 0.1W3% each of Ti, Nb and Ta. The alloy shows superior characteristics at high temp. such as superior resistance to compression, oxidation, corrosion and wear at high temp. in a hot combustion atmosphere contg. V oxide and S oxide having very powerful corrosive and oxidizing actions especially at about 1,100W1,200°C high temp.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60—26644

⑪ Int. Cl.⁴
C 22 C 38/40
30/00
38/50

識別記号

庁内整理番号
7217—4K
6411—4K

⑬ 公開 昭和60年(1985)2月9日

発明の数 4
審査請求 有

(全 6 頁)

⑭ Fe-Ni-Cr系耐熱合金

大宮市大和田町1丁目2015の4号

⑮ 特 願 昭58—133789

⑯ 出 願 人 三菱金属株式会社

⑰ 出 願 昭58(1983)7月22日

東京都千代田区大手町1丁目5

⑱ 発 明 者 矢吹立衛

番2号

岩槻市諏訪2丁目3番地30号

⑲ 代 理 人 弁理士 富田和夫 外1名

⑳ 発 明 者 浅子隆司

明 細 書

1. 発明の名称

Fe-Ni-Cr系耐熱合金

2. 特許請求の範囲

(1) C : 0.1 ~ 0.6 %,

Si : 0.1 ~ 3 %,

Mn : 0.1 ~ 2 %,

Cr : 15 ~ 33 %,

Ni : 5 ~ 30 %,

Hf : 0.001 ~ 0.45 %,

を含有し、残りがFeと不可避不純物からなる組成
(以上重量%)を有することを特徴とする高温燃
焼雰囲気においてすぐれた高温特性を示すFe-Ni
-Cr系耐熱合金。

(2) C : 0.1 ~ 0.6 %,

Si : 0.1 ~ 3 %,

Mn : 0.1 ~ 2 %,

Cr : 15 ~ 33 %,

Ni : 5 ~ 30 %,

Hf : 0.001 ~ 0.45 %,

を含有し、さらに、

W : 0.1 ~ 6 %,

Mo : 0.1 ~ 6 %,

のうちの1種または2種を含有し、残りがFeと不
可避不純物からなる組成(以上重量%)を有する
ことを特徴とする高温燃焼雰囲気においてすぐれ
た高温特性を示すFe-Ni-Cr系耐熱合金。

(3) C : 0.1 ~ 0.6 %,

Si : 0.1 ~ 3 %,

Mn : 0.1 ~ 2 %,

Cr : 15 ~ 33 %,

Ni : 5 ~ 30 %,

Hf : 0.001 ~ 0.45 %,

を含有し、さらに、

Ti : 0.1 ~ 3 %,

Nb : 0.1 ~ 3 %,

Ta : 0.1 ~ 3 %,

のうちの1種または2種以上を含有し、残りがFeと不可避不純物からなる組成(以上重量%)を有することを特徴とする高温燃焼雰囲気においてすぐれた高温特性を示すFe-Ni-Cr系耐熱合金。

- (4) C: 0.1~0.6%,
Si: 0.1~5%,
Mn: 0.1~2%,
Cr: 1.5~33%,
Ni: 5~30%,
Hf: 0.001~0.45%,

を含有し、さらに、

- W: 0.1~5%,
Mo: 0.1~5%,

のうちの1種または2種を含有し、さらに、

- Ti: 0.1~3%,
Nb: 0.1~3%,
Ta: 0.1~3%,

のうちの1種または2種以上を含有し、残りがFeと不可避不純物からなる組成(以上重量%)を有することを特徴とする高温燃焼雰囲気においてす

ぐれた高温特性を示すFe-Ni-Cr系耐熱合金。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、特に重油や高炉ガスなどの高温燃焼雰囲気において、すぐれた高温圧縮抵抗性、高温耐酸化性、高温耐食性、および高温耐摩耗性(以下、これらを総称して高温特性という)を示すFe-Ni-Cr系耐熱合金に関するものである。

一般に、例えば製鉄用の加熱炉や均熱炉、あるいは熱処理炉などにおいては、燃料として重油や高炉ガスなどが使用されており、このため、これらの炉の構造部材であるスキッド金物やその他の炉床部材は、1100~1250℃の高温にして、かつ腐食性および酸化性のきわめて強いバナジウム酸化物(V酸化物)や硫酸化物(S酸化物)などを含有する高温燃焼雰囲気中にさらされることになり、しかもこれらの炉の使用条件は日増しに苛酷さを増している。

かかる状況下において、現在、これらの炉の構造部材の製造には、主としてFe-30%Cr-2%

- Ta: 0.1~3%,

のうちの1種または2種以上を含有し、残りがFeと不可避不純物からなる組成を有するFe-Ni-Cr系合金は、特に1100~1200℃の高温にして、かつ腐食性および酸化性のきわめて強いV酸化物やS酸化物などを含有する高温燃焼雰囲気において、すぐれた高温特性、すなわち高温圧縮抵抗性、高温耐酸化性、高温耐食性、および高温耐摩耗性を示すという知見を得たのである。

この発明は、上記知見にもとづいてなされたものであつて、以下に成分組成範囲を上記の通りに限定した理由を説明する。

(a) C

C成分には、素地に固溶して強度(圧縮抵抗性)を向上させ、かつ合金成分であるCr, W, Hf, さらにMo, Ti, Nb, およびTaなどと結合してM₂₃C₆, M₆C, およびM₂₃C₁₂型などの炭化物を形成して硬さ(耐摩耗性)を向上させると共に、溶接性および鍛造性を向上させる作用があるが、その含有量が0.1%未満では前記作用に所望の効果が得られず、

%Niの組成を有するFe基耐熱合金が使用されているが、Fe基耐熱合金は、特に苛酷な条件下での使用に際して満足する高温特性を示さず、特に、1100~1200℃の高温燃焼雰囲気においては高温圧縮抵抗性が十分でなく、このため、その使用範囲が限定されるのが現状である。

そこで、本発明者等は、上述のような観点から、高温特性のすぐれた材料を開発すべく研究を行なつた結果、重量%で、

- C: 0.1~0.6%,
Si: 0.1~2%,
Mn: 0.1~2%,
Cr: 1.5~33%,
Ni: 5~30%,
Hf: 0.001~0.45%,

を含有し、さらに必要に応じて、

- W: 0.1~5%,
Mo: 0.1~5%,
Ti: 0.1~3%,
Nb: 0.1~3%,

一方0.6%を超えて含有させると、前記炭化物の析出が多くなるばかりでなく、その粒徑も粗大化して靱性を低下させ、さらに素地の融点を下げて耐熱性低下の原因となることから、その含有量を0.1～0.6%と定めた。

(b) Si

Si成分には、Crと共に高温燃焼雰囲気での高温耐食性および高温耐酸化性を向上させる作用があるほか、脱酸作用、並びに溶湯の流動性を改善して鑄造性を向上させる作用があり、さらに高温圧縮抵抗性（高温強度）を向上させる作用があるが、その含有量が0.1%未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方3%を超えて含有させると、Crとの関連において靱性および溶接性が低下するようになることから、その含有量を0.1～3%と定めた。

なお、Si成分には、上記のように脱酸作用があるので、これを脱酸剤として使用した場合などには、不可避不純物として0.1%未満の範囲で含有する場合があるが、この場合には、不可避不純物

含有量を含め、全体含有量が0.1%以上になるようにすればよい。

(c) Mn

Mn成分には、素地に固溶してオーステナイトを安定化させるほか、脱酸作用があり、さらに耐熱衝撃性および高温耐摩耗性（高温硬さ）を向上させる作用があるが、その含有量が0.1%未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方2.0%を超えて含有させると、高温耐食性および高温耐酸化性に劣化傾向が現われるようになることから、その含有量を0.1～2.0%と定めた。

また、Mn成分にも、上記のように脱酸作用のほか、脱硫作用があるので、これを脱酸脱硫剤として使用した場合などには、Si成分と同様に不可避不純物として0.1%未満の範囲で含有する場合があるが、この場合も不可避不純物含有量を含め、全体含有量が0.1%以上になるように成分調整すればよい。

(d) Cr

Cr成分には、その一部が素地に固溶し、特に燃

焼雰囲気での高温耐食性および高温耐酸化性を向上させると共に、残りの部分が炭化物を形成して硬さを向上させ、もつて高温耐摩耗性を向上させる作用があるが、その含有量が1.5%未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方3.3%を超えて含有させると靱性が低下するようになることから、その含有量を1.5～3.3%と定めた。

(e) Ni

Ni成分には、オーステナイト地を安定にして靱性を高めるほか、Crと共に燃焼雰囲気中での高温耐食性および高温耐酸化性を向上させる作用があるが、その含有量が5%以下では前記作用に所望の効果が得られず、一方3.0%を超えて含有させてもより一層の改善効果は現われなことから、その含有量を5～3.0%と定めた。

(f) Hf

Hf成分には、主としてFe, Ni, およびCr成分にて形成されたオーステナイト素地に固溶して高温強度（高温圧縮抵抗性）および高温耐酸化性を向上させるほか、Cと結合してMC型炭化物を形成

し、高温硬さ（高温耐摩耗性）を向上させる作用があるが、その含有量が0.001%未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方0.45%を超えて含有させてもより一層の向上効果が現われなばかりでなく、大気溶解に際して含有歩留が低下して経済的でないことから、その含有量を0.001～0.45%と定めた。

(g) W, およびMo

これらの成分には、素地に固溶して、これを強化し、かつ炭化物を形成して高温強度（高温圧縮抵抗性）および高温硬さ（高温耐摩耗性）を一層と向上させる作用があるので、これらの特性に一層の向上効果が求められる場合に必要に応じて含有されるが、その含有量がそれぞれ0.1%未満では前記作用に所望の向上効果が得られず、一方それぞれ6%を超えて含有させると靱性が低下するようになることから、その含有量をそれぞれW: 0.1～6%, Mo: 0.1～6%と定めた。

(h) Ti, Nb, およびTa

これらの成分には、素地の結晶粒の成長を著し

く抑制し、むしろ結晶粒を微細化し、かつMC型の炭化物および窒化物を形成して、高温強度（高温圧縮抵抗性）および高温硬さ（高温耐摩耗性）を一段と向上させる作用があるので、これらの特性が要求される場合に必要に応じて含有されるが、その含有量が、それぞれ0.1%未満では前記作用に所望の向上効果が得られず、一方、それぞれ3%を超えて含有させると、高温における炭化物形成が促進されて靱性が低下するようになるばかりでなく、燃焼雰囲気での酸化物の生成も顕著となつて高温耐食性および高温耐酸化性が劣化するようになることから、その含有量を、それぞれTi: 0.1~3%, Nb: 0.1~3%, およびTa: 0.1~3%と定めた。

なお、不可避不純物として、Zrを含有する場合があるが、その含有量が0.3%を超えると、靱性、鍛造性、および溶接性に悪影響を及ぼすようになるので、Zrの含有量は0.3%を超えてはならない。

つぎに、この発明のFe-Ni-Cr系耐熱合金を実施例により具体的に説明する。

実施例

通常の高周波溶解炉を用い、それぞれ第1表に示される通りの成分組成をもつた溶湯を大気中で溶解し、ついで砂型に鑄造することによつて、本発明耐熱合金1~25および比較耐熱合金1~8、さらに従来耐熱合金の各種試験片をそれぞれ製造し、高温圧縮抵抗性を評価する目的で高温引張試験と高温圧縮クリープ試験を行ない、また燃焼雰囲気での高温耐食性と高温耐酸化性を評価する目的で耐バナジウムアタック試験と耐酸化試験を行ない、さらに高温耐摩耗性を評価する目的で1000℃におけるピツカーズ硬さを測定した。

なお、高温引張試験では1000℃における引張強度、0.2%耐力、および伸びを測定した。

高温圧縮クリープ試験は、拘束溶接熱サイクル再現装置を用いて行ない、1200℃における圧縮変形抵抗を圧縮変形量が0.05%/hrの時点の応力値で求めた。

また、耐バナジウムアタック試験は、学振法に基づき、腐食液（85%V₂O₅+15%Na₂SO₄）を

合金種類	成分組成 (重量%)											
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Hf	W	Mo	Ti	Nb	Ta	Fe
従来耐熱合金	0.37	0.95	0.74	25.6	20.3	-	-	-	-	-	-	残
本発明耐熱合金	1	0.13	1.03	0.81	28.5	25.2	0.005	-	-	-	-	残
	2	0.44	1.04	0.80	28.4	25.3	0.006	-	-	-	-	残
	3	0.58	1.02	0.82	28.5	25.5	0.005	-	-	-	-	残
	4	0.38	0.12	0.40	16.2	29.4	0.072	-	-	-	-	残
	5	0.37	2.97	0.41	16.0	29.6	0.070	-	-	-	-	残
	6	0.29	0.30	0.14	30.2	26.9	0.305	-	-	-	-	残
	7	0.28	0.31	1.96	30.1	26.8	0.303	-	-	-	-	残
	8	0.27	0.92	1.01	15.7	21.4	0.057	-	-	-	-	残
	9	0.26	0.93	1.03	32.6	21.7	0.054	-	-	-	-	残
	10	0.40	1.52	0.90	19.5	5.6	0.204	-	-	-	-	残
	11	0.41	1.50	0.92	19.4	29.7	0.203	-	-	-	-	残
	12	0.35	1.26	0.81	24.6	11.6	0.0015	-	-	-	-	残
	13	0.34	1.24	0.80	24.5	11.5	0.446	-	-	-	-	残
	14	0.36	1.04	0.76	28.0	25.6	0.006	0.14	-	-	-	残
	15	0.35	1.06	0.77	28.1	25.7	0.003	5.71	-	-	-	残
	16	0.37	1.04	0.78	28.2	25.4	0.006	-	0.13	-	-	残
	17	0.36	1.03	0.76	28.0	25.7	0.004	-	5.94	-	-	残
	18	0.35	1.06	0.79	28.1	25.6	0.004	-	-	0.18	-	残

第 1 表 の 1

合金種類		成 分 組 成 (重 量 %)											
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Hf	W	Mo	Ti	Nb	Ta	Fe
本発明耐熱合金	19	0.34	1.04	0.78	28.0	25.3	0.005	-	-	-	2.93	-	残
	20	0.36	1.05	0.79	28.1	25.6	0.005	-	-	-	-	1.61	残
	21	0.35	1.05	0.80	28.3	25.8	0.006	-	-	2.90	-	-	残
	22	0.37	1.06	0.77	28.1	25.9	0.008	-	-	-	0.16	-	残
	23	0.36	1.05	0.82	28.4	25.7	0.005	-	-	0.34	-	1.36	残
	24	0.34	1.05	0.77	28.0	25.4	0.003	-	2.31	-	0.95	0.19	残
	25	0.35	1.04	0.80	28.1	25.7	0.004	1.47	2.11	1.22	0.16	-	残
	26	0.34	1.05	0.81	28.3	25.9	0.003	3.10	1.78	0.50	0.51	0.63	残
比較耐熱合金	1	0.04※	1.02	0.82	28.6	25.3	0.006	-	-	-	-	-	残
	2	0.74※	1.04	0.79	28.5	25.5	0.006	-	-	-	-	-	残
	3	0.35	0.030※	0.38	16.1	29.6	0.072	-	-	-	-	-	残
	4	0.28	0.29	0.031※	30.1	26.8	0.304	-	-	-	-	-	残
	5	0.27	0.30	2.41※	30.0	27.0	0.502	-	-	-	-	-	残
	6	0.25	0.91	1.00	23.1※	21.6	0.059	-	-	-	-	-	残
	7	0.41	1.60	0.89	19.2	3.2※	0.206	-	-	-	-	-	残
	8	0.36	1.24	0.82	24.7	11.8	0.0002※	-	-	-	-	-	残

表 1

合金種類	1000℃における ビッカース 硬さ	1000℃における引張特性			1200℃にお ける引張強 さ (kg/mm ²)	800℃にお ける炭素溶 量 (mg/cm ³)	1200℃にお ける炭化溶 量 (mg/cm ³)
		引張強さ (kg/mm ²)	0.2%耐力 (kg/mm ²)	伸び (%)			
従来耐熱合金	29	8.4	6.1	34.6	0.38	283.7	81.9
1	31	8.6	6.3	40.7	0.42	255.3	35.7
2	34	8.2	6.5	37.6	0.44	156.6	37.4
3	39	10.2	7.4	34.7	0.60	139.2	41.3
4	32	8.7	6.3	40.5	0.42	147.1	48.6
5	35	9.3	6.4	35.6	0.47	130.8	39.4
6	32	8.9	6.3	41.2	0.41	136.6	37.7
7	35	9.4	6.6	43.6	0.48	137.6	53.9
8	31	8.8	6.3	44.1	0.41	148.7	56.1
9	36	10.1	6.8	34.9	0.53	123.2	31.5
10	34	9.1	6.4	40.6	0.41	139.1	37.8
11	38	10.3	7.3	46.3	0.52	136.8	32.1
12	34	8.9	6.4	40.1	0.42	133.1	33.2
13	36	10.2	7.1	37.0	0.53	129.6	32.7
14	35	9.5	6.6	38.6	0.43	137.4	38.6
15	38	10.4	7.9	34.7	0.60	159.2	39.3
16	34	9.3	6.5	36.9	0.42	140.1	41.5
17	37	10.1	7.4	34.9	0.59	143.8	42.9
18	33	9.0	6.3	44.7	0.42	150.7	37.6

表 2

合金種類	1000℃ における ビッカース 硬さ	1000℃における引張特性			1200℃に ける圧縮 抵抗 (kg/cm ²)	800℃に ける腐食 量 (mg/cm ²)	1200℃に ける酸化 量 (mg/cm ²)
		引張強さ (kg/cm ²)	0.2%耐力 (kg/cm ²)	伸び (%)			
本発明耐熱合金	19	36	9.8	7.2	37.1	157.3	49.5
	20	35	9.6	6.8	39.4	136.6	40.2
	21	36	9.7	7.0	38.5	147.5	47.5
	22	34	9.3	6.6	42.6	136.8	39.1
	23	37	10.1	7.1	36.2	137.1	40.7
	24	38	10.3	7.6	35.7	141.8	43.9
	25	39	11.0	8.1	35.1	142.1	44.3
	26	41	11.2	8.6	34.8	144.0	45.6
比較耐熱合金	1	27	7.0	5.8	47.6	134.9	36.5
	2	45	12.6	8.8	24.7	139.8	42.6
	3	28	7.4	6.0	43.3	160.7	52.8
	4	27	7.3	5.7	40.8	135.8	36.8
	5	36	9.9	7.0	33.1	148.1	83.2
	6	28	7.2	5.0	47.3	156.1	90.3
	7	27	7.0	5.1	36.4	141.4	48.7
	8	29	7.8	5.7	42.1	145.7	43.9

表 2 2 表 の 2

試験片に20mm/φの割合で散布し、800℃に加熱した型製の電気炉中に20時間加熱保持の条件で行ない、試験後の腐食減量を測定した。

さらに耐酸化試験は、試験片を1200℃に加熱した型製の電気炉中で200時間連続加熱の条件で行ない、試験後の酸化減量を測定した。これらの測定結果を第2表に示した。

第2表に示される結果から、本発明耐熱合金1～26は、いずれも上記の従来Fe基耐熱合金に相当する組成を有する従来耐熱合金に比して、一般とすぐれた高温強度（高温圧縮抵抗性）、高温硬さ（高温耐摩耗性）、高温耐食性、および高温耐酸化性をもつことが明らかである。これに対して、比較耐熱合金1～8に見られるように、構成成分のうちのいずれかの成分含有量（第1表に※印を付したもの）がこの発明の範囲から外れると、上記の特性のうち少なくともいずれかの特性が劣つたものになることがわかる。

上述のように、この発明のFe-Ni-Cr系耐熱合金は、すぐれた高温圧縮抵抗性、高温耐食性、高

温耐酸化性、および高温耐摩耗性を有し、特に高温の腐食性および酸化性のきわめて強い酸化物に対して、すぐれた高温耐食性を示すので、特に燃料として重油や高炉ガスなどを使用する製鉄用の加熱炉や均熱炉、さらには熱処理炉などの構造部材、例えばスキッド金物やその他の炉床部材などとして用いた場合に著しく長期の使用寿命を示すなど工業上有用な特性を有するのである。

出願人 三菱金属株式会社

代理人 富田和夫 外1名